

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119510
 (43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl. C08L 75/04
 C01F 7/00
 C01F 7/76
 C01G 9/00
 C08K 3/20
 D06P 1/39

(21)Application number : 10-327422 (71)Applicant : KAISUI KAGAKU KENKYUSHO:KK
 (22)Date of filing : 12.10.1998 (72)Inventor : MIYATA SHIGEO

(54) POLYURETHANE COMPOSITION WITH GOOD DYEABILITY, AND DYEABILITY -IMPROVING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a mixed product of a polyurethane fiber and a nylon fiber to be dyed into a same color by adding a specific hydrotalcites as a dyeability-improving agent to the polyurethane to improve the dyeability by an anionic dye.

SOLUTION: Hydrotalcites of the formula $M2+1-xM3+x(OH)2An-x/n.mH2O$ ($M2+$ is a divalent metal such as Mg and Zn; $M3+$ is a trivalent metal such as Al; $An-$ is a monovalent and/or a divalent anion such as NO_3^- , Cl^- , Br^- , CIO_4^- , $HCOOH^-$, CH_3COO^- and SO_4^{2-} ; x and m satisfy the equations $0 < x < 0.5$ and $0 \leq m \leq 2$ respectively), having $\leq 1 \mu m$ average particle diameter, 1-20, preferably 5-15 m²/g BET specific surface area, at a proportion of 0.1-2.0 wt.% are added to a polyurethane to provide a urethane composition excellent in dyeability by an anionic dye such as an acid dye.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119510

(P 2 0 0 0 - 1 1 9 5 1 0 A)

(43) 公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08L 75/04		C08L 75/04	4G047
C01F 7/00		C01F 7/00	C 4G076
7/76		7/76	4H057
C01G 9/00		C01G 9/00	B
C08K 3/20		C08K 3/20	
		審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く	

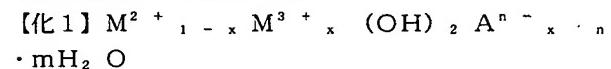
(21) 出願番号	特願平10-327422	(71) 出願人 391001664 株式会社海水化学研究所 福岡県北九州市八幡西区下畠町16番11号
(22) 出願日	平成10年10月12日(1998.10.12)	(72) 発明者 宮田 茂男 福岡県北九州市八幡西区下畠町16-11 Fターム(参考) 4G047 AA04 AA05 AB02 AC03 4G076 AA06 AA07 AA12 AA14 AA16 AA19 AB01 BA11 BA43 BA46 BF01 DA00 4H057 AA01 CA03 CA37 CA38 CB12 CB13 CB16 CB36 CB38 CB48 CB50 CB56 CB61 CB90 CC01 DA01 DA22 DA29 HA18 HA19

(54) 【発明の名称】染色性良好なポリウレタン組成物および染色性改良剤

(57) 【要約】

【課題】ポリウレタンのアニオン染料（主として酸性染料）による染色性の悪さを改良して、ナイロン繊維等との交織物の均一色染色を可能にするポリウレタン組成物および染色性改良剤を提供する。

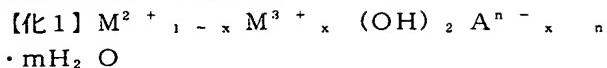
【解決手段】下記式(1)



(式中M²⁺は2価金属の少なくとも1種を、M³⁺は3価金属の少なくとも1種を、Aⁿ⁻は1価および/または2価のアニオンの少なくとも1種を示し、xおよびmはそれぞれ次の範囲を満足する数を表わす。0 < x < 0.5, 0 ≤ m < 2)で表わされ、且つ、BETが1~1.5 m²/g、平均2次粒子径が1 μm以下である、ハイドロタルサイト類をポリウレタンに含有させることを特徴とするポリウレタン組成物および染色性改良剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)



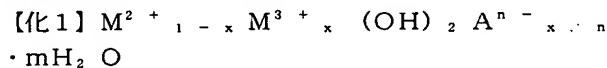
(但し、式中 M^{2+} はMg、Zn等の2価金属の少なくとも1種を、 M^{3+} はAl等の3価金属の少なくとも1種を、 A^n- は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 等の1価および/または2価のアニオンの少なくとも1種を示し、xおよびmはそれぞれ次の範囲を満足する数を表わす。 $0 < x < 0.5$ 、 $0 \leq m < 2$ 、 x/n はこの値より約20~30%まで多くなっても良い)で表わされるハイドロタルサイト類を、ポリウレタンに0.1~20重量%含有させることを特徴とする染色性良好なポリウレタン組成物。

【請求項2】 請求項1の式(1)において、 A^n- が NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 CH_3COO^- の少なくとも1種の1価のアニオンである、請求項1記載のポリウレタン組成物。

【請求項3】 式(1)の化合物が下記式(2)

【化2】 (Mg および/または Zn) $\cdot \dots \cdot A1_x \cdot (\text{OH})_2 \cdot A^- \cdot mH_2O$ (式中 A^- は、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 CH_3COO^- 等の1価のアニオンを示し、xおよびmはそれぞれ次の範囲を表わす。 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq m < 2$)で表わされるハイドロタルサイト類であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン組成物。

【請求項4】 下記式(1)



(但し、式中 M^{2+} は2価金属、好ましくは A^n-Mg 、Znを示し、 M^{3+} は3価金属、好ましくはAlを示し、 A^n- は1価および/または2価のアニオン、好ましくは NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 等の1価のアニオンを示し、x、nおよびmはそれぞれ次の範囲を満足する数を表わす。 $0 < x < 0.5$ 、 $n=1$ または 2 、 $0 \leq m < 2$)で表わされ、且つ、平均2次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/g$ 、好ましくは $5 \sim 15 \text{m}^2/g$ の範囲にあるハイドロタルサイト類を有効成分とすることを特徴とする、ポリウレタンの染色性改良剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アニオン系染料に対する染色性良好なポリウレタンおよびポリウレタンの染色性改良剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリウレタンは、その優れた物理、化学的特性のため、ファンデーション類、肌着、ボディースーツ、パンスト、水着、スポーツウェア等の繊維製品、合

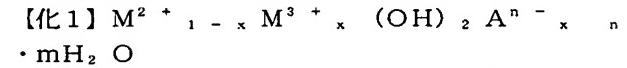
成皮革、フィルム被覆物などに広く利用されている。ポリウレタンは、その分子中に塩基性極性基を有するため、アニオン系の染料である酸性染料、酸性媒染料および含金属染料によって容易に染色されている。

【0003】

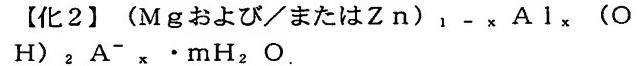
【発明が解決しようとする課題】 しかしポリウレタンは、染色性および染色後の安定性が悪い問題がある。ポリウレタンの染色物は、洗濯、水洗い等により容易に退色し、また他の布地で摩擦すると染料が脱落し易い。さらに、ポリウレタンを弾性糸として使用する場合が多く、その場合ポリウレタンを単独で用いることは無く、ほとんどの場合ナイロン系と交織して使用する。この場合、染色は酸性染料(アニオン系)で行われるが、ナイロン系は良く染まるが、ポリウレタン系は薄くしか染まらない問題がある。そのため、染色条件の改良、染料の選択と開発、およびポリウレタンをリン酸エスチル金属塩等を添加して改質する等の種々の検討がなされてきたが、未だポリウレタンの染色性の問題は十分に解決されていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記式(1)



(但し、式中 M^{2+} はMg、Zn等の2価金属の少なくとも1種、好ましくはMgを、 M^{3+} はAl、Fe等の3価金属の少なくとも1種、好ましくはAlを、 A^n- は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 等の1価および/または2価のアニオンの少なくとも1種、好ましくは NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 CH_3COO^- を示し、xおよびmはそれぞれ $0 < x < 0.5$ 、好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq m < 2$ 、 x/n はこの値より約20~30%まで多くなっても良い)で表わされ、且つ、平均2次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/g$ であるハイドロタルサイト類をポリウレタンに0.1~20重量%含有させることを特徴とする染色性良好な弾性ポリウレタン組成物を提供する。本発明は、上記式(1)の化合物が下記式(2)



(式中 A^- は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 CH_3COO^- 等の1価アニオンの少なくとも1種を示し、xおよびmはそれぞれ次の範囲を満足する数を表わす。 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq m < 2$)で表わされるハイドロタルサイト類である染色性が改良されたポリウレタン組成物を提供する。本発明はさらに、式(1)好ましくは式(2)で表わされ、且つ、平均2次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/g$ 、好ましくは $5 \sim 15 \text{m}^2/g$ の範囲にあるハイドロタルサイト類を有効成分とするポリウレタンの染色性改良剤を提供

する。

【0005】

【発明の実施の形態】式(1)のハイドロタルサイト類の中でも式(2)で表わされ、しかも、平均2次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $1\sim20\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim15\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるハイドロタルサイト類をポリウレタンに $0.1\sim20$ 重量%、好ましくは $1\sim10$ 重量%配合することにより、ポリウレタンの染色性を著しく改良することができる。さらに、上記ハイドロタルサイト類を高級脂肪酸、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル、カップリング剤(シラン系、チタネート系、アルミニウム系)等の表面処理剤の少なくとも一種により表面処理して用いると、ポリウレタン中のハイドロタルサイト類の分散性が良くなり好ましい。ここで用いる表面処理剤の量は、ハイドロタルサイト類に対して $0.1\sim10$ 重量%、好ましくは $1\sim5$ 重量%である。

【0006】 $\text{A}^{\text{n}-}$ はイオン交換性であり、その量は M^{3+} イオン量に依存しているため、 x が大きくなる程イオン交換容量が高くなり好ましい。その理由は、ポリウレタンの染料はその性質上、アニオン系染料(その中で主たる物は酸性染料)が用いられるが、そのアニオン系染料がハイドロタルサイト類の $\text{A}^{\text{n}-}$ とイオン交換反応して、ハイドロタルサイト類の構造に取り込まれることにより、ポリウレタンの染色性を改良するためである。したがって、 x の値が大きい程多くの染料をポリウレタンに固定化できることになる。但し、 x が 0.4 を超えると不純物が副生してくるので、 $x=0.33\sim0.4$ でイオン交換容量が最大となる。

【0007】また、 $\text{A}^{\text{n}-}$ のアニオン系染料によるイオン交換性が良い程、染色性が改良される。したがって、 $\text{A}^{\text{n}-}$ としては1価のアニオンが2価のアニオンよりイオン交換され易いので、1価のアニオンが最も好ましい。さらに、 $\text{A}^{\text{n}-}$ のイオン半径が大きい程、染料でイオン交換され易いため、イオン半径が大きい程好ましい。したがって、 $\text{A}^{\text{n}-}$ としては1価のアニオンでイオン半径が比較的大きく、然も合成が容易な NO_3^- 、 C_1O_4^- 、 Cl^- 、 CH_3COO^- を用いることが特に好ましい。

【0008】染色を目的としているため、式(1)のハイドロタルサイト類の中で、白色の物を用いることが好ましい。したがって、 M^{2+} としては Mg および/または Zn を、 M^{3+} としては Al を用いることが好ましい。

【0009】ポリウレタンは、糸として用いられる場合が最も多いため、添加するハイドロタルサイト類のポリウレタンの中での分散性は重要である。ポリウレタン糸を紡糸する際の作業性および出来上がった糸の物性を良好にするためには、式(1)、好ましくは式(2)で表わされるハイドロタルサイト類の平均2次粒子径が $1\text{ }\mu$

m 以下、好ましくは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、且つ、BET比表面積が $1\sim20\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim15\text{ m}^2/\text{g}$ であることが必要である。さらに好ましくは、最大2次粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることである。

【0010】ハイドロタルサイト類のポリウレタンに対する配合量が多くなる程、染色性が良くなるが、ポリウレタン本来の物性が逆に少しずつ悪い影響を受ける。したがって、ハイドロタルサイト類の配合量は $0.1\sim20$ 重量%、好ましくは $1\sim10$ 重量%、特に好ましくは $3\sim7$ 重量%である。

【0011】本発明で用いる染料は、アニオン系であり、アニオン系としては酸性染料以外に、反応性染料、含金属染料も用いることができる。

【0012】本発明で用いるポリウレタンは、例えば両末端にヒドロキシル基を持つ分子量 $600\sim5000$ である、実質的に線状の重合体、有機ジイソシアネート、多官能性活性水素原子を有する鎖伸長剤および単官能性活性水素原子を有する弾性高分子重合体を乾式法、湿式法、溶融法等により、糸または製膜または成形して、
20 または上記の両末端にヒドロキシル基を持つ重合体と有機ジイソシアネートからなるプレポリマーに、上記の鎖伸長剤および末端封鎖剤を反応させながら、糸または製膜または成形して得られる。

【0013】上記両末端ヒドロキシル基を有する線状の重合体としては、例えばポリエステルジオール、ポリラクトンジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルアミドジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリ炭化水素ジオール、ポリカーボネートジオール、ポリシロキサンジオール、ポリウレタンジオール等が挙げられる。

30 有機ジイソシアネートとしては、例えば $m-$ および $p-$ フィニレンジイソシアネート、 $2,4-$ および $2,6-$ トルイレンジイソシアネート、 p -キシリレンジイソシアネート、 $4,4'$ -ジメチル- $1,3$ -キシリレンジイソシアネート、 1 -アルキルフェニレン- $2,4-$ および $2,6$ -ジイソシアネート、 $3-(\alpha-\text{イソシアネートエチル})$ フェニルイソシアネート、 $2,6$ -ジエチルフェニレン- $1,4$ -ジイソシアネート、ジフェニルメタン- $4,4'$ -ジイソシアネート、ジフェニルメチルメタン- $4,4'$ -ジイソシアネート、ジフェニルエーテル- $4,4'$ -ジイソシアネート、ナフチレン- $1,5$ -ジイソシアネート、 $1,6$ -ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレン- $4,4'$ -ジイソシアネート、 $4,4'$ -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。好ましくは、 $4,4'$ -ジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0014】鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、 $1,2$ -ブロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、 $4,4'$ -ジフェニルメタンジアミン、ヒドラジン、 $1,4$ -ジアミノビペラジン、
40 エチレングリコール、 $1,4$ -ブタンジオール、 $1,8$

ヘキサンジオール、水等の1種またはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。特に好ましいのはジアミン類である。また末端停止剤としては、例えばジアルキルアミン等が用いられる。これらは1種単独でまたは2種以上混合して用いても良い。

【0015】ポリウレタン重合体を紡糸、製膜、成形等をする際には、重合体溶液に、本発明の染色改良剤である式(1)のハイドロタルサイト類と一緒に所望により有機または無機の配合剤、例えば、ガス黄変防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防かび剤、硫酸バリウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、酸化亜鉛等の無機微粒子、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ポリテトラフルオロエチレン、オルガノポリシロキサン等の粘着防止剤等を適宜配合することもできる。

【0016】本発明で、ポリウレタンの弾性糸とともにポリアミド繊維、ナイロン66、ナイロン6を用いる場合は、例えばヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重合により得られるポリヘキサメチレンアジパミドを70重量%以上含むホモポリマー、 ϵ -カプロラクタムの重合により得られるポリカブラミドのホモポリマー等を公知の方法で紡糸して得られる。上記ホモポリマーの重合は公知の方法で行われ、その重合度は、通常の繊維形成の範囲内であれば特に制限はない。また本発明の目的を損なわない範囲内での少量の他の成分との共重合体であってもよい。

【0017】ポリアミド繊維には、通常添加される、例えば艶消剤、安定剤、制電剤等の添加剤を含んでいてよい。繊維の製造法としては、一旦1000~1500m/分の巻取速度で紡糸後、延伸した糸であってもよく、また3500m/分以上の高速度で紡糸巻取する、いわゆる高速紡糸による糸でもよい。

【0018】本発明のポリウレタン組成物を染色する方法は、原則的に他の合成繊維または天然繊維の染色法と同様である。通常の浸染法、パッドスチーム法、パッドサーモフィックス法、捺染法、スプレー法等の染色法を適用できる。

【0019】本発明の染色助剤である式(1)の化合物の製造は従来公知の方法で実施できる。例えば、塩化マグネシウムと塩化アルミニウムの混合水溶液と、または硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムの混合水溶液と、または硫酸マグネシウムと硫酸アルミニウムの混合水溶液と、アルカリとして水酸化ナトリウム、または水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウム等の水溶液をpH約8以上、好ましくはpH9以上で攪拌下に反応し、得られた沈殿を水洗または水洗しないで、オートクレーブを用いて約100~250℃で、少なくとも約1時間以上水熱処理することにより得ることができる。また、以上の方

法で合成された A^n^- が CO_3^{2-} の式(1)の化合物を水に分散し、攪拌下に HNO_3 , HCl , HB_r , H 50 C₁O₄, H₂SO₄, CH₃COOH等の酸の水溶液を、pH約1以上、好ましくはpH3以上に保って添加することにより、 A^n^- がそれぞれNO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻の式(1)のハイドロタルサイト類を製造することができる。

【0020】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0021】

- 10 【実施例1】数平均分子量1800のポリテトラメチレンエーテルグリコール400gと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート91.7gとを乾燥室素雰囲気下、80℃で3時間、攪拌下で反応させて、末端がイソシアネートでキャップされたポリウレタンプレポリマーを得た。これを室温に冷却した後、ジメチルアセトアミド720gを加え溶解して、ポリウレタンプレポリマー溶液を調製した。一方、エチレンジアミン8.11gおよびジエチルアミン1.37gをジメチルアセトアミド390gに溶解し、これを前記プレポリマー溶液に室温下添加して、粘度4500ボイズ(30℃)のポリウレタン溶液を得た。このポリウレタン溶液に、ポリウレタン固形分に対して、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)を1重量%、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリ亞ゾールを0.5重量%および表1に記載するハイドロタルサイト類を2重量%添加し、ポリウレタンウレア原液を得た。この様にして得られたポリウレタンウレア原液に、ジメチルアセトアミド1110gを加え、フィルム用ドープを下記条件で製膜し、フィルムを得た。

製膜条件

ドープスリット長: 0.035mm

脱溶媒条件: 热風100℃×15分

得られたフィルム各1gを下記条件にて各別浴にて染色した。

染料: Alizaline Light Blue 4 GL 3%owf

pH: 4 (酢酸にて調整)

温度、時間: 100℃, 60分

40 浴比: 1:20

染色後水洗; 流水すぎ10分

染色終了後、染色のレベルを下記基準にて級判定した。

5級 濃青色

4級 青色

3級 水色

2級 淡い水色

1級 白または無色透明

【0022】

【実施例1-A】NO₃型ハイドロタルサイト類の合成
市販のハイドロタルサイト(商品名DHT-4) 200

g (BET = 1.2 m² / g, 平均2次粒子径 0.76 μm, 最大2次粒子径 1.81 μm, 化学組成 Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(CO₃)_{0.185} · 0.50H₂O) を、約1リットルの水に加え、攪拌下に、0.2モル/リットルのHNO₃水溶液1.18リットルを、pHを約3~4の間に保って添加した。HNO₃を添加終了後、さらに約30分間攪拌を継続し、CO₃²⁻をCO₂として除去し、CO₃²⁻の代わりに、NO₃⁻をハイドロタルサイト類に導入した。この後、約40℃に加熱し、攪拌下に2gのラウリン酸ソーダを溶解した約100gの水溶液(約40℃)を添加し、表面処理を行った。この後、濾過、水洗し、乾燥後、粉碎した。この物の物性を表1に示す。

【0023】

【実施例1-B】C1型ハイドロタルサイト類の合成
実施例1-Aにおいて、HNO₃の代わりにHBrを用いる以外は同様の操作を行った。

【0024】

【比較例1および2】実施例1において、ハイドロタルサイト類をポリウレタンに添加しなかった場合(比較例1)およびDHT-4を添加した場合(比較例2)の染色性を評価した結果を表1に示す。

【0025】

ポリウレタンの染色性評価結果

ハイドロタルサイト類の組成と物性

	化学組成	BET (m ² /g)	平均2次粒子径 (μm)	最大2次粒子径 (μm)	染色性 (級)
実施例1-A	Mg _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ (NO ₃) _{0.31} (CO ₃) _{0.01} · 0.20H ₂ O	14	0.63	1.21	4
実施例1-B	Mg _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ (Cl) _{0.32} (CO ₃) _{0.005} · 0.48H ₂ O	13	0.59	1.10	3
実施例1-C	Mg _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ (Br) _{0.31} (CO ₃) _{0.01} · 0.32H ₂ O	10	0.48	0.95	4
実施例1-D	Mg _{0.67} Al _{0.33} (OH) ₂ (ClO ₄) _{0.30} (CO ₃) _{0.015} · 0.11H ₂ O	12	0.75	1.28	4
比較例1					1
比較例2	Mg _{0.58} Al _{0.33} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.185} · 0.50H ₂ O	12	0.76	1.81	2
実施例2	Zn _{0.72} Al _{0.28} (OH) ₂ (CH ₃ COO) _{0.24} (CO ₃) _{0.02} · 0.52H ₂ O	7	0.78	1.80	3

フロントページの続き

(51) Int.CI. 7
D06P 1/39

識別記号

F I
D06P 1/39

テーマコード (参考)